

早稲田大学大学院理工学研究科

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

イオン照射ポリエチレンの構造と  
物性変化に関する研究

Studies on Chemical Transformation and  
Mechanical Properties of Polyethylene Irradiated  
with Ion-beam

申請者

おか	としたか
岡	壽崇

物理学及応用物理学専攻 放射線分子物性研究

2003年12月

有機高分子固体に対する放射線照射効果の研究は第 2 次世界大戦後から始められた。例えば、ポリエチレンの放射線架橋は 1940 年代後半から行われている。当時は放射線源としては原子炉が主に用いられた。これらの研究には長い鎖を持った高分子の構造や物性を放射線照射によって変化させ、新しい物質を創製できないかという期待が込められていた。その後、 $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ 線や電子加速器の普及により放射線高分子化学の研究は急速に発展した。現在では広範な分野で放射線利用が行われている。また、新材料として宇宙環境や、高放射線場での利用を念頭においた放射線照射効果の研究も行われている。

しかし、これまでの主な研究では X 線、 $\gamma$ 線、電子線といった低い線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer: LET; 単位長さあたりに付与されるエネルギー) の放射線が使用されてきた。これに対し、最近では高い LET を有するイオンビーム照射による研究が注目されてきている。これはイオン照射による物質内での高密度イオン化・励起、特にブラッグピーク近傍での非常に高い LET によって、低い LET 放射線とは異なった効果が期待できるからである。

本論文提出者はこの特異的なエネルギー付与を有するイオンの照射によって誘起される有機高分子中の反応過程と、それによって起こる構造変化を解明することは物質に対するイオン照射効果を明らかにする上で重要な要素であるという観点から、イオンの飛程に沿った微小領域での反応や、構造変化に着目した。本研究の特徴的なところは、この局所的変化を解明するために顕微フーリエ変換赤外分光 (顕微 FT-IR) を独創的に用いたことである。この実験的創意工夫によって今まで得られなかった局所的な構造変化を容易に得られるようになった。さらに、イオンの飛程に沿った力学特性の変化も特徴ある実験手法で実現した。対象物質としては主にその構造が簡単であり、かつ広範に使用されている高分子であるポリエチレンを取り上げた。ポリエチレンに対する低 LET 放射線の効果については非常に多くの研究がなされており、それらとの比較においてイオン照射効果の特徴もさらに明確にすることが出来る。さらに、最近開発されている種々のタイプのポリエチレンも取り上げ、比較検討を行った。

本論文は序文と 7 つの章から構成されている。以下各章毎に概要を記し、評価を与える。

第 1 章は放射線高分子照射効果研究の概要と本研究の目的に関する章である。また、高分子固体中での放射線化学的反應の基礎を要約している。さらに、LET 効果についての概要を述べ、本研究に至った経緯を示している。

第 2 章は高 LET 放射線照射に関する章であって、物質中におけるエネルギー付与過程についての理論的背景と、エネルギー付与後に誘起される化学反応過程との関係について述べている。また、高 LET 放射線であるイオンビームが物質に与えるエネルギーは阻止能 (単位長さあたりに吸収されるエネルギー;  $\text{keV}/\mu\text{m}$ ) で表される。本章では阻止能の理論的背景と、多くの研究者

が使用している阻止能計算コード「SRIM」について記載している。これより求められる吸収線量が本論文では重要な物理量である。

第3章は本研究で行った照射および実験法に関する章である。照射は日本原子力研究所（原研）と理化学研究所（理研）で行った。原研では低～中エネルギー領域のイオンビームをイオン種・エネルギー・電荷数・フルエンス（ions/cm<sup>2</sup>）を変え、室温・真空中で照射した。一方、理研ではイオン種を限定し、高エネルギーイオンビームを室温・空気中で照射した。詳細な条件を選択できる前者のビームは化学構造変化を解析するのに利用し、後者のビームは高エネルギーで飛程も長いため、主に力学特性の変化を解析するのに利用した。

分析は顕微 FT-IR、ゲル分率測定、力学試験により行っている。顕微 FT-IR とゲル分率によって化学構造を、引っ張り試験によって力学特性を分析した。これら飛跡に沿った微小領域の変化を深さの関数として評価しているが、ここで用いた手法は本研究で初めて導入されたものであり、連続的に深さ方向に沿って化学構造変化を見いだすことができたことは大いに評価できる。

第4章は化学構造変化のイオンの飛跡に沿った深さ方向分布の解析に関する章である。原研のイオンビームは低～中エネルギーのため、飛程は最大でも 1200μm 程度である。従来の方法は多数のフィルムを重ね合わせて行っている。この場合は固体表面とイオンとの相互作用が加わるため、単一固体中を通過する場合のイオンとの間に、同一進入深さにおける運動エネルギーが異なってくることが懸念される。本研究では第3章に述べた方法を確立し、界面におけるエネルギー変化の問題を解決し、イオンの飛跡に沿った微小領域での化学構造変化を得ることに成功した。その結果、*trans*-vinylene と *end*-vinyl の生成量の深さ分布とイオンの阻止能の深さ分布の比較から、H<sup>+</sup> とそれよりも重いイオンとでは、異なった反応過程を経ることを見いだした。H<sup>+</sup> は高 LET 放射線としての性質を十分持たず、He<sup>2+</sup> の実験との比較から、高 LET と低 LET 効果の境界は阻止能で 80～100 keV/μm 付近にあると結論した。このような LET 効果が存在することを初めて見出した意義は大きく、高く評価できる。

また、SRIM コードによる阻止能の深さ方向プロファイルと化学構造変化の深さ方向プロファイルは多くの場合一致しないが、これは飛跡に沿った化学反応が高密度イオン化・励起やイオントラックの重複により複雑化することに依存することを指摘しており、その意義は評価できる。また、両者のプロファイルが一致しないのは、計算過程における種々のパラメータ設定に問題があることを指摘し、今後の阻止能計算に一つの指針を与えている。

第5章はイオン照射ポリエチレンの構造の経時変化に関する章である。空気中でイオンビームを照射した高密度ポリエチレンの内部のカルボニル基は、照射直後の測定時よりも、長時間放置後測定した時の方が多くなることを見出した。これは、照射によって生成したラジカルの一部が-COOH 基に変化し、

熱や光により徐々に分解してカルボニルを形成すると解析している。この変化は長時間連鎖反応的に進み、照射後 3 年を経過してもなお続くことが確認された。また、真空中で照射した高密度ポリエチレンに関しても、同様の酸化劣化の進行が見られた。特に飛程付近での酸化の進行が著しかった。これは真空中・室温で安定なアリルラジカルが生成していることに起因する。これらの現象は高密度ポリエチレンで顕著である。低密度ポリエチレンとの差は照射によって生成するラジカルの室温における安定性が低密度ポリエチレンでは非常に低いことに起因すると結論した。このように非常に長期間にわたる構造変化機構を試料特性と対比させながら解明したことは、従来系統的に評価されてこなかった諸問題を解明するなど、大きな業績を上げている。

第 6 章は力学特性変化の分布に関する章である。照射は空気中で行い、イオンの飛跡に沿った化学構造変化と力学特性の相関性を解析した。特性の異なるポリエチレンを使用することで、それぞれの物性の違いによる影響についての解析も同時に行った。カルボニル基生成による酸化劣化で破断応力と伸び率は共に低下するが、特に飛程付近のカルボニルが多量に生成する領域においては、その低下が著しい。しかし、それよりも浅い領域では、酸化しているにもかかわらず力学特性の低下が見られないことがある。これは架橋が形成する 3 次元網目構造によって引っ張り破断応力が増加しているからであり、この領域においては架橋の効果が酸化による切断過程よりも強く働いているからだ結論している。このように架橋と切断は LET の違う領域ではその影響力が異なることを明らかにしたことは高く評価できる。

第 7 章はまとめと今後の展望に関する章である。特異的なエネルギー付与を有するイオンビームによる放射線加工は、低 LET 放射線では作り得なかった素材の開発の可能性を示唆しており、材料の分野だけでなく、医療の分野における有用性の展望等にも言及している。

以上が本論文の概要と評価であるが、構造の異なる数種のポリエチレンに対するイオン照射効果を独創的な分析手法を開発して解析し、従来の低 LET 放射線の効果との違いを明確に見出した。特に、イオンの飛跡に沿った構造変化や物性変化を局所的なエネルギー付与と関連付けて明確にした意義は大きい。これらの成果は高分子に対する放射線効果に新しい知見を与えるだけでなく、今後の放射線利用分野に対しても貢献するところが大きいと評価できる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

2003 年 11 月

審査員(主査)	早稲田大学教授	理学博士(早稲田大学)	濱 義昌
	早稲田大学教授		千葉 明夫
	早稲田大学教授	工学博士(早稲田大学)	大木 義路
	早稲田大学教授	工学博士(東京大学)	鷲尾 方一